

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/86276 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/403,
H05K 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05032

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2001 (04.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 23 015.6 5. Mai 2000 (05.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): INSTITUT FÜR CHEMO- UND BIOSENSORIK
MÜNSTER E.V. [DE/DE]; Mendelstrasse 7, 48149 Mün-
ster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHARDT,
Michael [DE/DE]; Offlum 41, 48485 Neuenkirchen (DE).
WENDZINSKI, Frank [DE/DE]; Königsberger Weg 2,
48291 Telgte (DE).

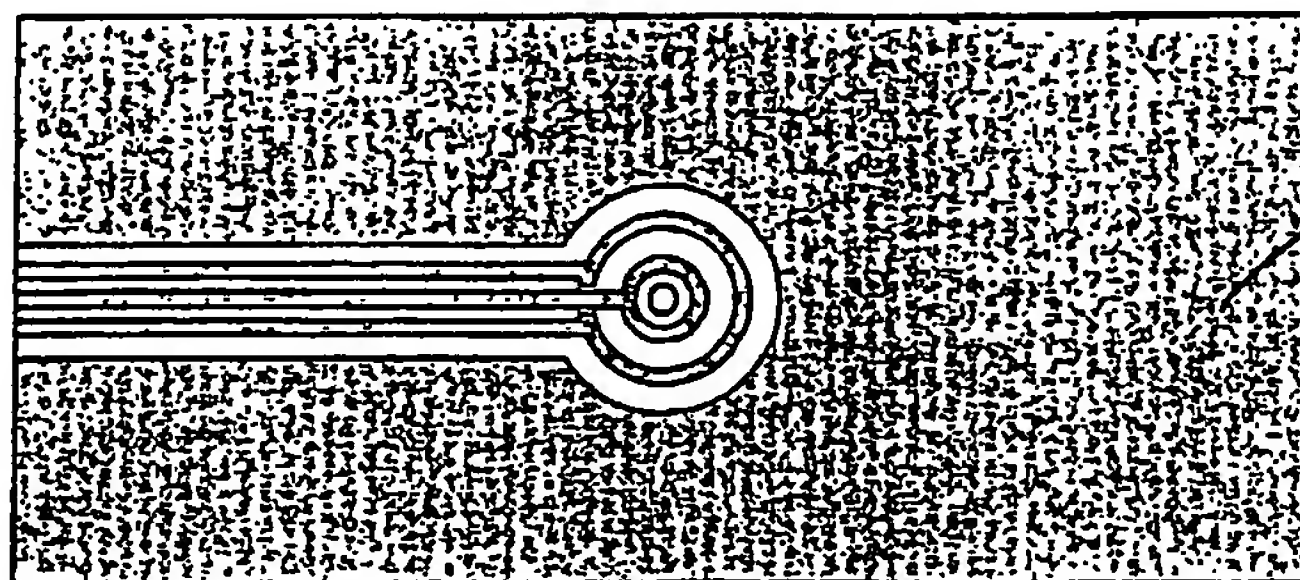
(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Kurfürstendamm 170, 10707 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

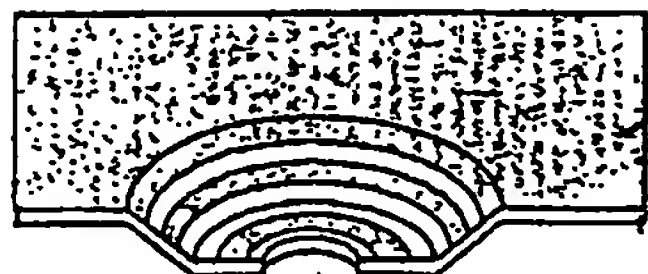
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A THREE-DIMENSIONAL SENSOR ELEMENT

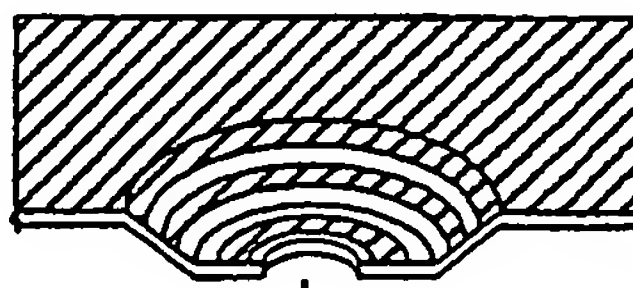
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DREIDIMENSIONALEN SENSORELEMENTES



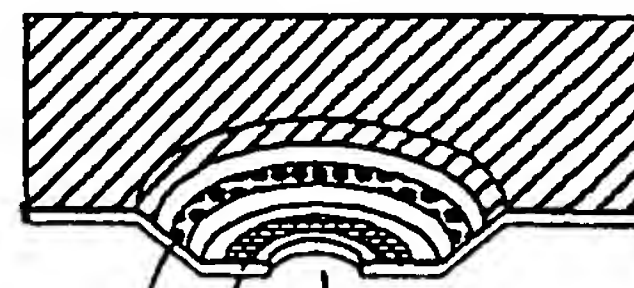
a)



b)



c)



d)

(57) Abstract: A method for the production of a three-dimensional sensor element with a support, upon which metallic electrode surfaces are applied, is disclosed. A malleable primer paste is applied to the initially flat support, for the modelling of the electrode surfaces. The support with the primer paste is then moulded in three-dimensions, the primer paste provided for the electrode surfaces is metallised and in at least one cavity a material recognition and/or replacement substance is applied.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/86276 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Sensorelementes mit einem Träger, auf den metallische Elektrodenflächen aufgebracht werden, vorgeschlagen. Dabei wird eine modellierbare Primerpaste auf den zunächst planaren Träger zur Strukturierung der Elektrodenflächen aufgebracht. Anschließend wird der mit Primerpaste versehene Träger dreidimensional verformt und die die Elektrodenflächen vorgebende Primerpaste metallisiert und in mindestens eine Kavität wird eine stofferkennende und/oder -umsetzende Substanz eingebracht.

Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen
Sensorelementes

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
eines dreidimensionalen Sensorelementes nach dem
Oberbegriff des Hauptanspruchs.

10 Als Sensoren sind z.B. elektrochemische Sensoren be-
kannt, die üblicherweise eine planare Struktur auf-
weisen und einen Träger, beispielsweise aus Kunst-
stoff oder Glas umfassen, auf den Elektroden, bei-
spielsweise elektrochemisch abgeschieden werden. Je
nach Verwendungszweck werden weitere Schichten aufge-
15 bracht, auf denen biologische Komponenten immobili-
siert werden, oder die als sensitive Membranen ausge-
bildet sind.

20 Die elektrochemischen Sensoren nach dem Stand der
Technik weisen den Nachteil auf, daß dreidimensionale
Sensorstrukturen vielfach nicht realisierbar sind, da

eine feinstrukturierte Metallisierung auf nichtplanaren Flächen nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig oder gar nicht möglich ist. Weiterhin fehlt es den planaren Sensoren oft an Halt für sensitive Membranen und oft können biologische Komponenten zur Herstellung von Biosensoren nicht ausreichend mechanisch stabilisiert werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Sensorelementes zu schaffen, mit dem einfach und preiswert dreidimensionale Sensorstrukturen für die Massenproduktion herstellbar sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs in Verbindung mit den Merkmalen des Oberbegriffs gelöst.

Dadurch, daß eine modellierbare Primerpaste zur Strukturierung der Elektroden auf den Träger aufgebracht wird, der mit Primerpaste versehene Träger anschließend dreidimensional entsprechend der gewünschten Form verformt wird und anschließend die die Elektrodenflächen vorgebende Primerpaste selektiv metallisiert wird und stofferkennende und/oder -umsetzende Substanzen in mindestens eine Formteilkavität eingebracht werden, wird ein einfaches, preiswertes und massenproduktionstaugliches Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Sensoranordnungen geliefert.

Die Formgebung, Stabilisierung und Kontaktierung der Sensoren ist mit nur einem Werkstück möglich, wobei mehrere Sensoren oder Zusatzteile, wie Fluidikteile, beispielsweise im Spritzgußverfahren zu Sensorsystemen kombiniert und miteinander einstückig verbunden werden können. Durch die aufgrund der Formgebung gelieferten Hohlräume und Kavitäten des dreidimensiona-

len Formteils können biologische Komponenten und sensitive Membrane sehr gut mechanisch fixiert werden.

Es können eine Vielzahl von stofferkennenden und/oder umsetzenden Substanzen verwendet werden, z.B. Mikroorganismen, metallische Katalysatoren, Antikörper, Enzyme, DNA-Fragmente oder dergleichen.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Maßnahmen sind weitere vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen möglich.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Ansicht auf und einen perspektivischen Schnitt durch eine Sensoranordnung in den verschiedenen Verfahrensabschnitten,

Fig. 2 mehrere Verfahrensschritte zur Herstellung eines amperometrischen Enzymsensors,

Fig. 3 mehrere Verfahrensschritte zur Herstellung einer als potentiometrische Elektrode ausgebildeten Sensoranordnung,

Fig. 4 eine Unteransicht und eine Schnittansicht eines Bechers mit mehreren Sensoranordnungen.

Fig. 5 eine schematische Schnittansicht eines in eine Durchflußmeßzelle integrierten Sensors, und

Fig. 6 Verfahrensablauf der Herstellung eines Harzstoffsensors.

In Fig. 1 sind verschiedene Herstellungsschritte einer elektrochemischen Sensoranordnung nach einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt. Entsprechend Fig. 1a) wird für die Herstellung einer elektrochemischen Sensoranordnung auf einen Träger 1 ein Mittel für die Strukturierung der für die Sensoranordnung verwendeten Elektroden und elektrischen Zuführungen zu den Elektroden, die insgesamt als Leiterbahnen und elektrische Kontaktflächen ausgebildet sind, aufgebracht. Dabei können die Elektroden gleichzeitig Sensorelemente darstellen. Der Träger 1 weist formbare Eigenschaften auf und besteht beispielsweise aus Kunststoff, vorzugsweise wird eine tiefziehfähige Folie aus Polycarbonaten, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren und Polyethylen (PC, ABS, PE) verwendet.

Das Mittel für die Strukturierung der Elektroden ist eine Primerpaste, die die gewünschte Elektrodenform mit Zuführungen vorgibt. Die Paste beinhaltet Reduktionsmittel zur chemisch reduktiven Abscheidung von z.B. Kupfer oder Nickel. Weiterhin muß der Primer nach dem Aufbringen und vor dem Metallisieren konditioniert werden, z.B. 1 h bei $T = 150^{\circ}\text{C}$, wobei die Paste dann auch durchgehärtet ist. Sie läßt sich nach dem Konditionieren thermisch verformen.

Die Strukturierung des späteren dreidimensionalen Sensorkörpers beginnt bereits auf dem ebenen Substrat oder Träger 1. Das Beschichtungsverfahren wird so gewählt, daß nach der späteren Verformung ein ausreichender kurzschlußsicherer Abstand zwischen den einzelnen Sensorflächen bzw. Elektroden und Zuführungen

vorhanden ist. Bei der Beschichtung mit der Primerpaste muß bedacht werden, daß eine Verformung der auf-
gebrachten Fläche erfolgt. Die spätere dreidimensionale Struktur muß vor dem Aufbringen berechnet werden. Der Träger wird genau dort beschichtet, wo später die Metallisierung des dreidimensionalen Sensor-
körpers vorgenommen wird. Als Beschichtungsverfahren eignen sich z.B. Besprühen oder Bedrucken, wobei das
Siebdruckverfahren eine millimetergenaue zweidimensionale Beschichtung mit der Primerpaste ermöglicht. Dabei kann ein weitgehend automatisiertes Beschichtungsverfahren entsprechend der modernen Siebdruck-
technologie vorgenommen werden.

Nach dem Aufbringen der Paste wird die Anordnung getrocknet bzw. konditioniert, wobei die Paste aushärtet.

In einem weiteren Schritt, dessen Ergebnis in Fig. 1b) gezeigt wird, wird der Träger 1 dreidimensional verformt und bildet einen dreidimensionalen Sensor-
körper bzw. ein dreidimensionales Formteil. Dazu wird eine Warmverformung durchgeführt, bei der der Träger in den weichelastischen Zustand erwärmt, unter geringer Kraft verformt und danach bei anhaltender Verformungskraft unter den Einfrierbereich abgekühlt wird. Dabei können verschiedene Wärmequellen, wie Infrarot-
flächenstrahler, Wärmeschränke, Heißluft und Heißwasser verwendet werden. Für den Verformungsprozess sind
mehrere Verfahren denkbar, wie Formstanzen, Prägen, Druckluftverfahren oder Vakuumverfahren. Welches Verfahren letztendlich zur Anwendung kommt, hängt im Wesentlichen von den Abmessungen der Sensorik sowie von der Struktur des Sensors ab. Im Ausführungsbeispiel
wird das Formen des Sensorkörpers oder Formteils durch Thermoverformung durchgeführt. Die Primerpaste

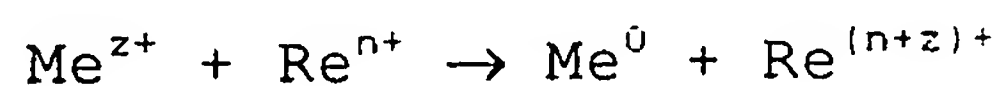
läßt sich gleichfalls verformen, so daß keine Risse oder dergleichen Beschädigungen auftreten können. Grundsätzlich muß bei der Prozessführung darauf geachtet werden, daß die Primerschicht in ungefähr gleicher Dicke und Homogenität bestehen bleibt.

Nach dem dreidimensionalen Verformen wird eine chemische oder elektrochemische Metallisierung der Elektrodenflächen und Leiterbahnen vorgenommen. Alle elektrochemischen Sensoren arbeiten mit elektrisch leitenden Oberflächen, wobei die gängigen elektrochemischen Bestimmungsmethoden häufig ein Differenzverfahren verwenden, d.h. es wird die Änderung eines elektrischen Effektes zwischen einer Arbeits- und einer Referenzelektrode bestimmt. Dies wiederum bedingt, daß beide Elektroden räumlich getrennt sein müssen. Die räumliche Trennung wiederum führt zur Isolation der Elektroden. In dreidimensionalen Sensorstrukturen ist die Realisierung voneinander getrennter Elektroden technisch sehr aufwendig. Bei den Technologien nach dem Stand der Technik wird die Beschichtung des Elektrodenraums mit elektrisch leitfähigem Material erst nach der Ausformung einer dreidimensionalen Struktur durchgeführt. Bei der strukturierenden Metallisierung von Hohlkörpern wird z.B. mit Maskentechnologien gearbeitet, wobei die Anwendung von Masken eine hohe Maßhaltigkeit der dreidimensionalen Grundkörper erfordern. Häufig ist auch die mechanische Nachbearbeitung der Grundkörper notwendig.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann nach Aufbringen der Primerpaste und der Verformung des Grundkörpers mit der Metallisierung begonnen werden. Die chemische Metallabscheidung dient dem Leitendmachen der mit dem Primer versehenen Kunststofffläche. Dazu

kann das Werkstück z.B. in reduktiven Chemisch-Kupfer- oder Chemisch-Nickel-Bädern mit einer relativ dünnen, den Strom leitenden Schicht versehen werden. Diese wiederum kann elektrolytisch durch Abscheidung weiteren Metalls verstärkt werden. Im Falle, daß die Primerpaste elektrisch leitend ist, kann direkt auf der Paste eine elektrochemische Metallabscheidung stattfinden.

Zur Aktivierung der Oberfläche wurde die thermoverformbare Primerpaste aufgebracht, die katalytisch wirkende Substanzen beinhaltet. Die reduktive Metallisierung läßt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:



Me^{z+} = das gelöste Metallion mit der Ladung $z+$

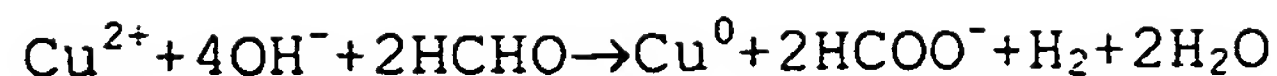
Re^{n+} = das Reduktionsmittel mit der Ladung $n+$

Me^0 = das reduzierte, abgeschiedene Metall

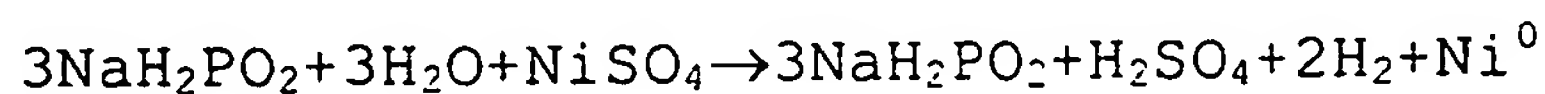
$\text{Re}^{(n+z)+}$ = das oxidierte Reduktionsmittel

Durch dieses Verfahren lassen sich im Grunde alle Nichtleiter nach Aufbringen der Aktivierungsschicht, d.h. der Primerpaste und der Thermoverformung metallisieren. Die Schichtdicke des Metalls ist dabei an jeder Stelle, die von dem Elektrolyten benetzt wurde, gleich. Die größte Bedeutung bei der chemisch reduktiven Metallisierung haben Nickel- und Kupferbäder.

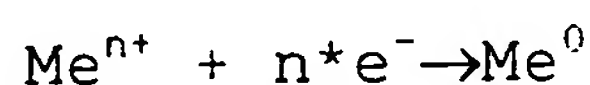
Die Zusammensetzung eines chemischen Verkupferungsba- des besteht in der Regel aus ionischem Kupfer, einem Reduktionsmittel, basischen Komponenten und Komplexbildnern. Als Reduktionsmittel dient z.B. Formaldehyd. Im folgenden ist die chemische Hauptreaktion bei der Metallabscheidung aufgeführt:



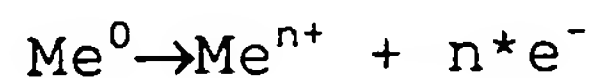
Je nach Zusammensetzung des Bades wird eine Schicht-
dickenzunahme von 0,3 bis 10 µm/h erhalten. Bei der
5 chemischen Vernickelung von Kunststoffen wird als Re-
duktionsmittel überwiegend Natriumhypophosphit
(NaH_2PO_2) verwendet. Das Redoxpotential liegt bei
-1,4 V. Die chemische Hauptreaktion bei der Metallab-
scheidung läßt sich wie folgt beschreiben:



Als Nebenprodukt entsteht Phosphor, der in die Nik-
kelschicht mit eingebaut wird. Die optimale Beschich-
15 tungsgeschwindigkeit liegt zwischen 2 und 10 µm/h.
Um die bei der chemischen Metallabscheidung aufge-
brachten Kupfer- oder Nickelschichten zu verstärken
oder zu modifizieren, können nun weitere Metalle
elektrolytisch darauf abgeschieden werden. Die zu be-
20 schichtende Fläche dient bei der elektrochemischen
Reduktion als Kathode. Die kathodische Reaktion läßt
sich wie folgt beschreiben:



25 Wenn mit löslichen Anoden gearbeitet wird, ist der
elektrochemische Vorgang an dieser Elektrode wie
folgt:



30 Nach der Beschichtung werden die Überzüge gereinigt.
Als Metalle für die elektrolytische Metallabscheidung
dienen z.B. Kupfer, Nickel, Chrom, Zinn, Messing,
35 Schwarzchrom usw. Für die Entwicklung von chemischen
Sensoren werden überwiegend Metalle wie Silber, Gold

und Platin verwendet.

Ein alternatives Verfahren zur Strukturierung von Elektroden ist die sogenannte Partielle Galvanisierung, wie sie z.B. auch für die Herstellung gedruckter Schaltungen verwendet wird.

In Fig. 1c) ist die Metallisierung bzw. sind die Elektrodenflächen durch die Linienschraffur zu erkennen.

Fig. 1d) stellt zwei Elektroden 2, 3 dar, die zwei unterschiedlichen Elektrodentypen angehören. Im Falle einer Ausbildung als amperometrischer Sensor sind die Elektroden 2, 3 z.B. eine Platin-Arbeitselektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. In der Fig. 1b), 1c), 1d) ist mittig eine Durchbrechung bzw. ein Loch 4 vorgesehen, das die Kontaktierung mit der Meßlösung ermöglicht. Die Sensoranordnung kann mit einem Fluidikteil (nicht dargestellt) versehen sein, das beispielsweise ein mit einem oder mehreren Kanälen versehenes Kunststoffteil ist, das mit einem Spritzgußverfahren direkt an den verformten Träger 1 bzw. an das Formteil angespritzt werden kann. Auf diese Weise läßt sich die dargestellte Sensoranordnung in andere Systeme einbinden. Beispielsweise läßt sich der Sensor einbinden in die Durchflußmeßzellen, Fließinjektionsanalyse-Systeme, Sensorstreifen oder andere Kombinationen. Neben dem Spritzgießen gibt es weitere Verfahren zur Verknüpfung der dreidimensionalen Sensoren mit z.B. einer Fluidik. Diese Verfahren lassen sich als "Kleb- und Fügtechniken" zusammenfassen.

In die Formteilkavität lassen sich sensitive Substanzen einbringen oder biologische Komponenten immobilisieren, beispielsweise können Enzymmembranen und/oder

ionenselektive Membranen eingebracht werden, wodurch Biosensoren realisiert werden. Grundsätzlich müssen die Komponenten, die das Wesen des Sensors bestimmen, nach der Thermoverformung in die dreidimensionale Sensorstruktur eingebracht werden.

In dem in Fig. 1 beschriebenen Ausführungsbeispiel wurde als Träger eine modellierbare, formstabile Folie verwendet. Selbstverständlich kann auch ein anderes Material für den Träger eingesetzt werden, beispielsweise ein leitendes oder nicht leitendes Metall. Weiterhin kann der Träger verschiedene physikalische Eigenschaften aufweisen, die für die Funktionalität des Sensors von Bedeutung sind. So kann der Träger als elektrischer Isolator wirken, elektrisch leitend sein, für bestimmte Substanzen permeabel sein und bestimmte mechanische, optische oder akustische Eigenschaften besitzen. Ein für Gas permeables Material ist beispielsweise Teflon. Als Dialysemembrane ausgebildete Träger sind für in Lösung befindliche Substanzen permeabel.

In Fig. 2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines amperometrischen Enzymsensors in einer Drei-Elektrodenanordnung dargestellt. In Fig. 2A) ist ein planares thermoverformbares Kunststoffsubstrat 10 zu erkennen, das in Fig. 2B) mit einer Primerpaste 11 entsprechend der gewünschten Struktur der drei Elektroden beschichtet wird. In Fig. 2C) wird die gesamte Anordnung verformt, z.B. durch das Formstanzen, bei dem der erwärmte primerbeschichtete Kunststoff 10, 11 zwischen einem Stempel und ein Gesenk gepreßt wird. Er kühlt im ungeheizten Werkzeug unter Spannung ab. Im Schritt 2D) wird das Formteil 12 bearbeitet, im dargestellten Ausführungsbeispiel wird durch Laserbohren eine Öffnung 13 eingearbeitet. Im Schritt 2E)

wird das Formteil 12 mit Kunststoffmasse 15 hinter-
spritzt, derart, daß ein mit der Öffnung 13 in Ver-
bindung stehender Kanal 14 gebildet wird. Anschlie-
ßend wird entsprechend 2F) das Formteil 12 mit der
5 hinterspritzten Kunststoffmasse 15 an den Stellen me-
tallisiert, an denen sich der Primer 11 befindet, da-
nach wird mit dem gewünschten Metall galvanisiert und
durch Chloridierungen eine Referenzelektrode herge-
stellt, z.B. aus einer Silberfläche eine Ag/AgCl Re-
10 ferenzelektrode gebildet. Entsprechend Schritt 2G)
wird die Kavität des Formteils 12 mit angespritzter
Kunststoffmasse 15 mit einem Enzymgel 16 befüllt und
die Enzymschicht 16 wird anschließend durch eine Ver-
siegelungsschicht 17, z.B. aus einem UV- oder RTV-
15 härtenden Silicon- oder Acrylatkleber abgedeckt
(Schritt 2H)). Das entsprechend Fig. 2 gefertigte
Bauteil stellt beispielsweise einen Bestandteil einer
Durchflußmeßzelle dar. Ein solcher Sensor mit Durch-
flußmeßzelle ist in Fig. 5 beispielhaft dargestellt.

20 In Fig. 3 ist die Herstellung eines potentiometri-
schen Sensors dargestellt, wobei die Schritte ähnlich
zu denen nach Fig. 2 sind. Ein thermoverformbares
Kunststoffsubstrat 20(A)) wird mit einer Primerpaste
25 21 beschichtet (B)) und entsprechend C) zu einem
Formteil 22 verformt. Die Primerbeschichtung 21 er-
streckt sich im Wesentlichen über das ganze Kunst-
stoffsubstrat 20. In Fig. 3D) wird das Formteil 22
bearbeitet, indem eine Öffnung 23 sowohl durch die
30 Primerschicht 21 als auch durch das Substrat 20 vor-
zugsweise durch Laserbohren eingearbeitet wird. In
Fig. 3E) wird das Formteil 22 mit Kunststoffmasse 25
hinterspritzt und entsprechend F) wird eine Metall-
sierung an den Stellen, an denen sich der Primer be-
35 findet, vorgenommen, und anschließend wird die Metal-
lisierung mit dem gewünschten Metall galvanisiert.

Nach Schritt G) wird die Kavität mit einer ionenselektiven Membrane 26 befüllt. In einem anderen Ausführungsbeispiel findet eine Befüllung mit beispielsweise Ag/AgCl zur Herstellung einer Referenzelektrode statt.

In Fig. 4 ist die Anwendung einer dreidimensionalen Sensoranordnung bei einem Becher dargestellt, wobei sowohl die Unterseite als auch ein Schnitt sowie eine vergrößerte Darstellung des Sensors vorgesehen sind. In die Unterseite eines Bechers 30 sind vier Sensoranordnungen 31 eingeformt, die jeweils über eine Öffnung 32 mit dem inneren des Bechers verbunden sind. Ein solcher Becher 30 kann zur einmaligen Messung benutzt werden. Der Becher wird im Thermoformverfahren hergestellt und ist z.B. mit ionenselektiven Elektroden sowie Referenzelektroden versehen. Die Verwendung eines solchen Bechers ist z.B. für medizinische Untersuchungen denkbar, beispielsweise können mit einem sensorbestückten Urinbecher sehr schnell harnpflichtige Substanzen bestimmt werden. Dazu sind Sensoren zur Bestimmung des pH-Wertes, der Elektrolyte und der Metabolite im Becher integriert.

Eine weitere Anwendung ist beispielsweise ein Joghurtbecher, bei dem mit einer integrierten Sensoranordnung, z.B. einem pH-Sensor ein Aufschluß über die Reife oder den Verderb des Produktes erzielt werden kann.

In den obigen Ausführungsbeispielen diente die Primerpaste zur Herstellung einer selektiven Metallabscheidung, es ist jedoch auch denkbar, daß sie zum chemischen oder elektrochemischen Auf- oder Einbringen von Polymeren verwendet wird.

Beispiel:

Im folgenden wird als Beispiel die Herstellung und
Anwendung eines dreidimensionalen Harnstoffsensors
beschrieben (Fig. 6).

Mit Hilfe der modellierbaren Primerpaste 40 für die
chemisch reduktive Abscheidung einer Metallschicht
werden die Strukturen des Sensors im Siebdruckverfahren
auf eine Polycarbonatfolie 41 gebracht. Die Primerpaste
gibt die gewünschte Sensorform mit Ableitung
vor (Fig. 6a). Nach der thermischen Konditionierung
wird die Folie mit aufgetragener Paste mit Vakuum
thermoverformt. Es wird ein dreidimensionaler Sensor-
körper erhalten. Die Sensorstrukturen werden chemisch
mit Kupfer 42 metallisiert (Fig. 6b) und zwar ausschließlich
an den Stellen, an denen sich der Primer befindet. In die
gebildete Kavität 44 wird eine Öffnung 43 gebohrt. Die
mit den metallisierten Sensorstrukturen bestückte Folie
wird zur Verkapselung mit einer Polyester-Heißklebefolie
mit einem Laminiergerät unter Druck und Wärme vollständig
verschlossen.

Die Formteilkavität 44 werden über die Bohrung zunächst
eine ammoniumsensitive PVC-Membran 46 (Fig. 6c) und
anschließend ein Gel 47, welches Urease enthält,
eingebracht (Fig. 6d).

Für Harnstoffsensoren werden ammoniumsensitive Elektroden
als Transducer eingesetzt, die mit einer biologisch aktiven
Komponente gekoppelt werden. Das Meßprinzip des Einwegsensors
basiert auf der enzymatischen Spaltung des Harnstoffs durch
immobilisierte Urease. Das Enzym katalysiert die Hydrolyse
des Harnstoffs zu Hydrogencarbonationen und Ammoniumionen.

Mit Hilfe des hergestellten Biosensors werden die Ammoniumionen bestimmt.

5 Die Zusammensetzung des PVC-Membrancocktails zur Herstellung ammoniumsensitiver weist Sobacinsäure-bis-2-ethylhexylester, Polyvinylchlorid (PVC) und Nonactin auf.

10 Zur Herstellung der Membran werden die Komponenten in einem Präparateglas eingewogen und durch Schwenken in organischen Lösungsmitteln gelöst. Als Lösungsmittel werden Tetrahydrofuran und Cyclohexanon im Verhältnis 3:1 verwendet. Bis zur vollständigen Lösung der Komponenten wird der Cocktail bei Raumtemperatur über
15 Nacht stengelassen.

Der auf diese Art und Weise erhaltene homogene zähflüssige Membrancocktail wird mit einem Dispenser manuell in die Kavität des Sensorrohlings eingeracht.
20 Die Kavität wird vollständig mit Cocktail befüllt. Nach 24 h ist die Membran ausgehärtet.

Die biologische Komponente wird in Form einer Hydrogellösung in die Kavität gebracht. Dazu wird vorher
25 das Enzym Urease in einem noch nicht polymerisierten Gelmaterial gelöst. Anschließend wird das Gel in die Kavität dispensiert und zur Polymerisation gebracht. Das Enzym ist in dem Gel immobilisiert.

30 Die hergestellten Sensoren werden unter Verwendung eines Aufstockverfahrens kalibriert und anschließend als Einweg-Harnstoffsensoren verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Sensorelementes mit einem Träger, auf den metallische Elektrodenflächen aufgebracht werden,
5
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
folgende Schritte:
Aufbringen einer modellierbaren Primerpaste auf
10
den zunächst planaren Träger zur Strukturierung der Elektrodenflächen, dreidimensionales Formen des mit Primerpaste versehenen Trägers zu einem Formteil und Metallisieren der die Elektroden-
flächen vorgebenden Primerpaste, Ein- oder Auf-
15
bringen von stofferkennenden und/oder -umsetzenden Substanzen in mindestens eine Kavität des dreidimensional verformten Trägers.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Primerpaste vor dem dreidimensionalen Formen gehärtet wird.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das dreidimensionale Formen durch Thermoverformung realisiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
25
durch gekennzeichnet, daß die Metallisierung chemisch oder elektrochemisch auf die Primerpaste aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
30
durch gekennzeichnet, daß die Primerpaste mittels Printverfahren, z.B. Siebdruck auf den Träger aufgebracht wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein Elastomer, eine modellierbare, formstabile Folie oder leitendes oder nicht leitendes Metall verwendet wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger als Isolator ausgebildet ist und/oder für bestimmte Substanzen und/oder für in Lösung befindliche Substanzen und/oder für Gase permeabel ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in mindestens eine durch das dreidimensionale Formen entstehende Formteilkavität eingebrachten Substanzen, sensitive Substanzen und/oder biologische Komponenten sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Enzymmembran und/oder eine ionenselektive Membran eingebracht wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als stofferkennende und/oder -umsetzenden Substanzen metallische Katalysatoren, Mikroorganismen, Enzyme, Antikörper und/oder DNA-Fragmente oder dergleichen in die
- 25 mindestens eine Formteilkavität eingebracht werden.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der dreidimensionale Träger vor oder nach dem Metallisieren mit einem Fluidikteil verbunden wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluidikteil mit einem Spritzgußver-

fahren an dem Träger angespritzt wird.

13. Elektrochemischer Sensor, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Biosensor, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

1/5

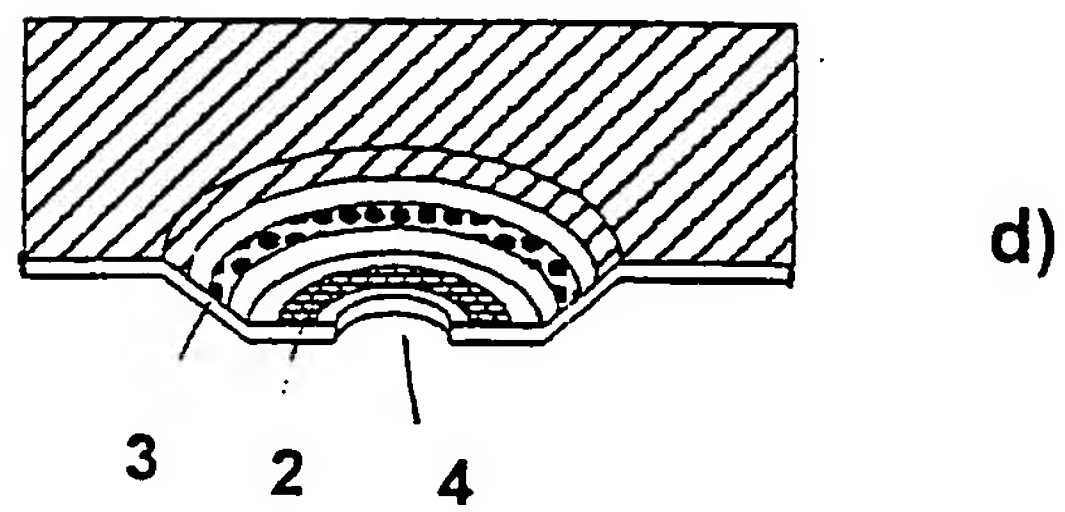
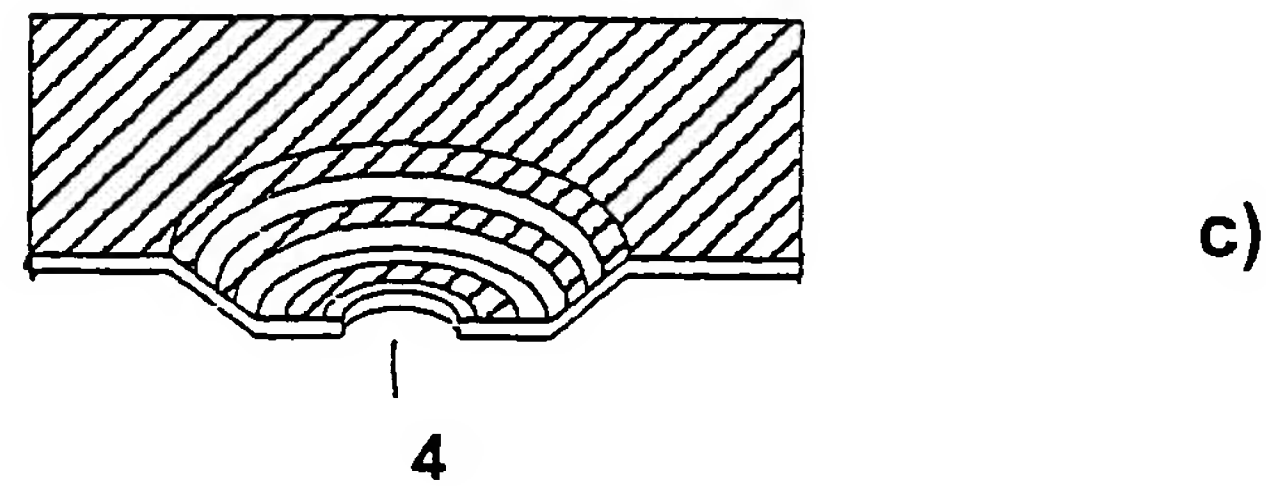
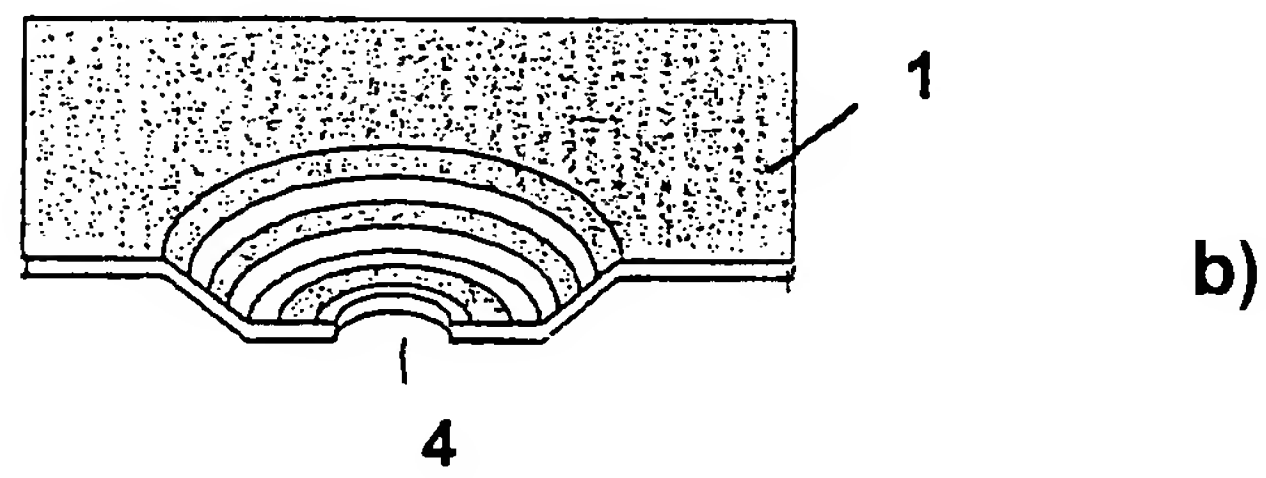
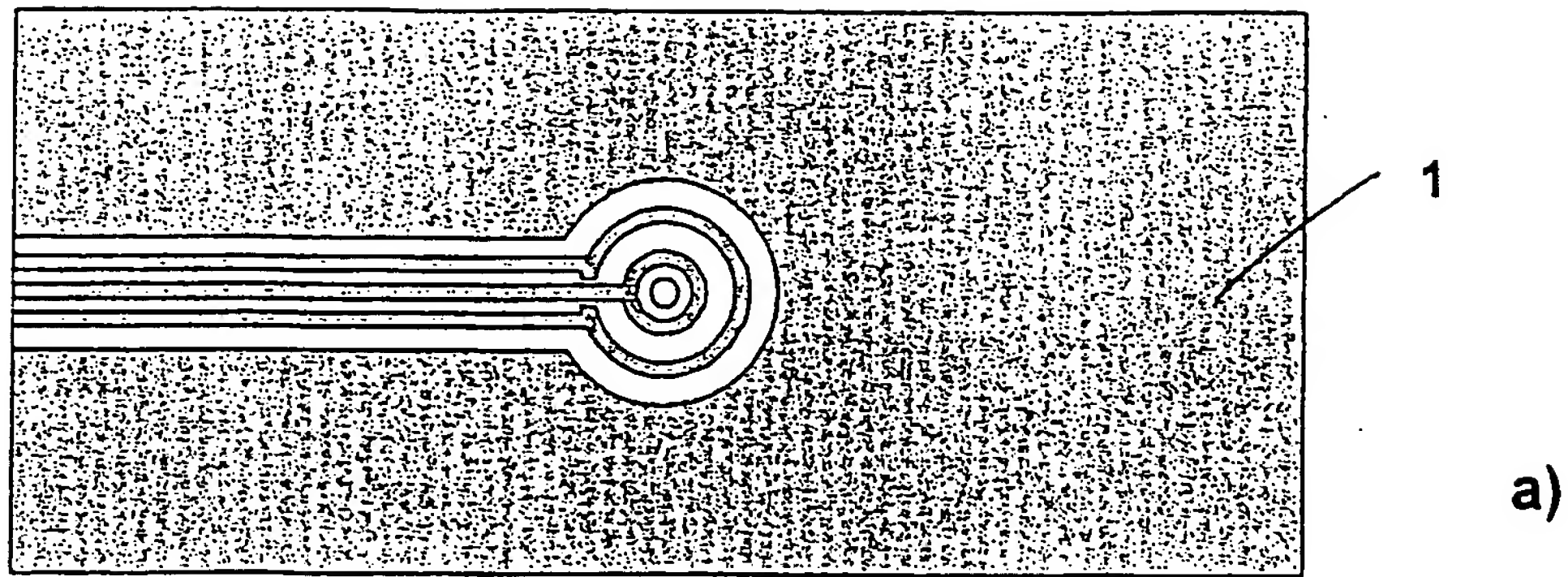


Fig. 1

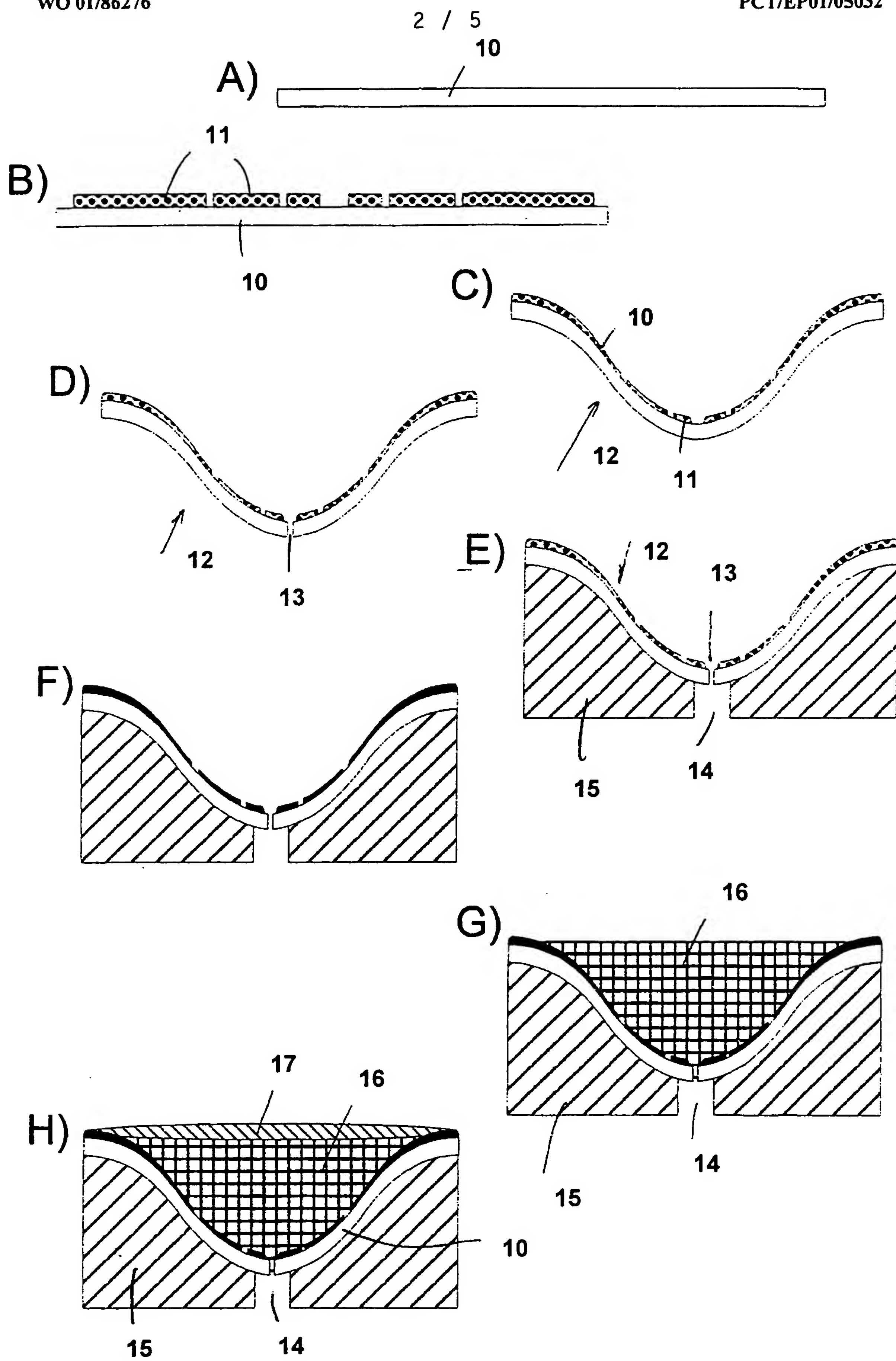


Fig. 2

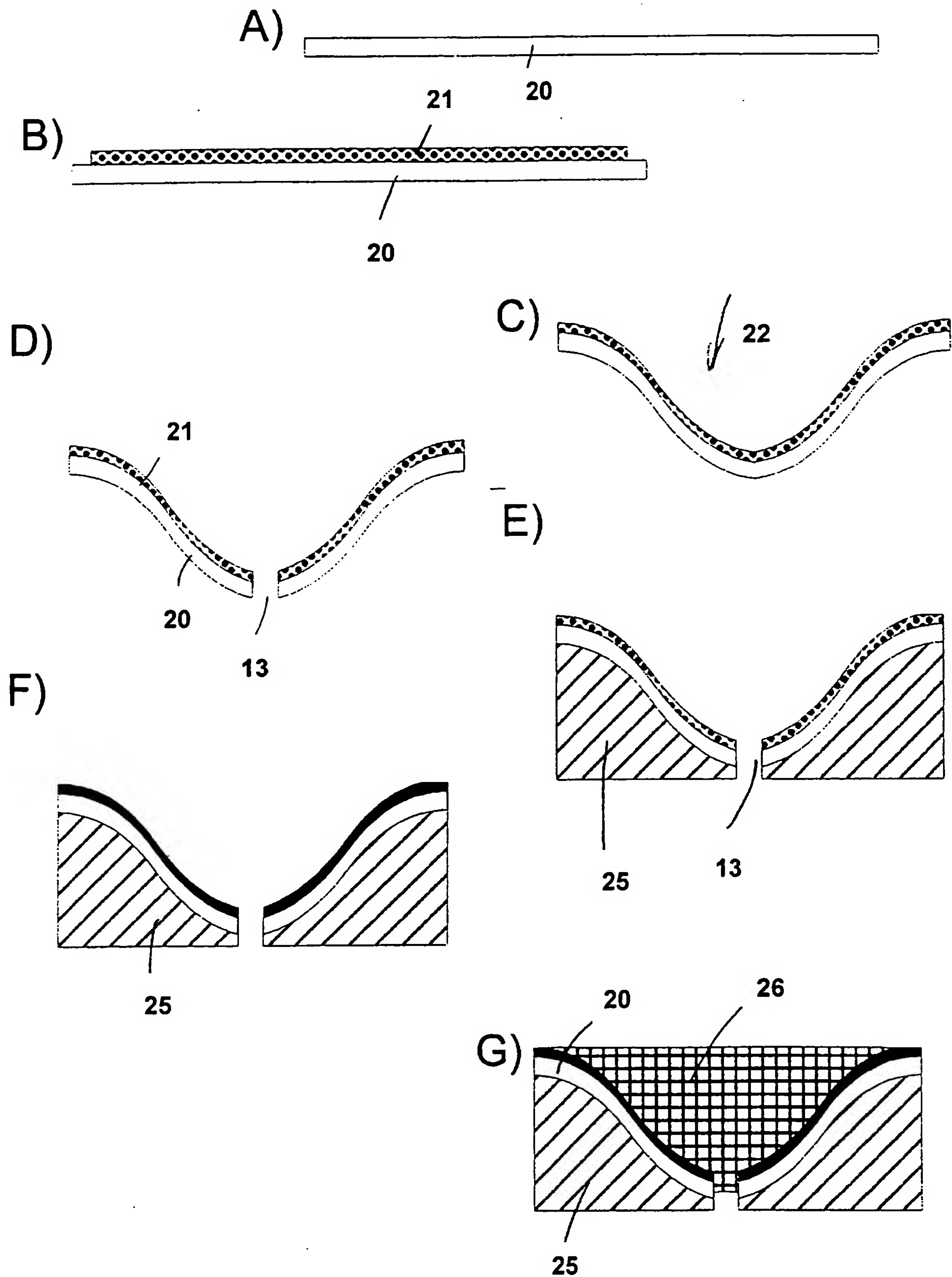


Fig. 3

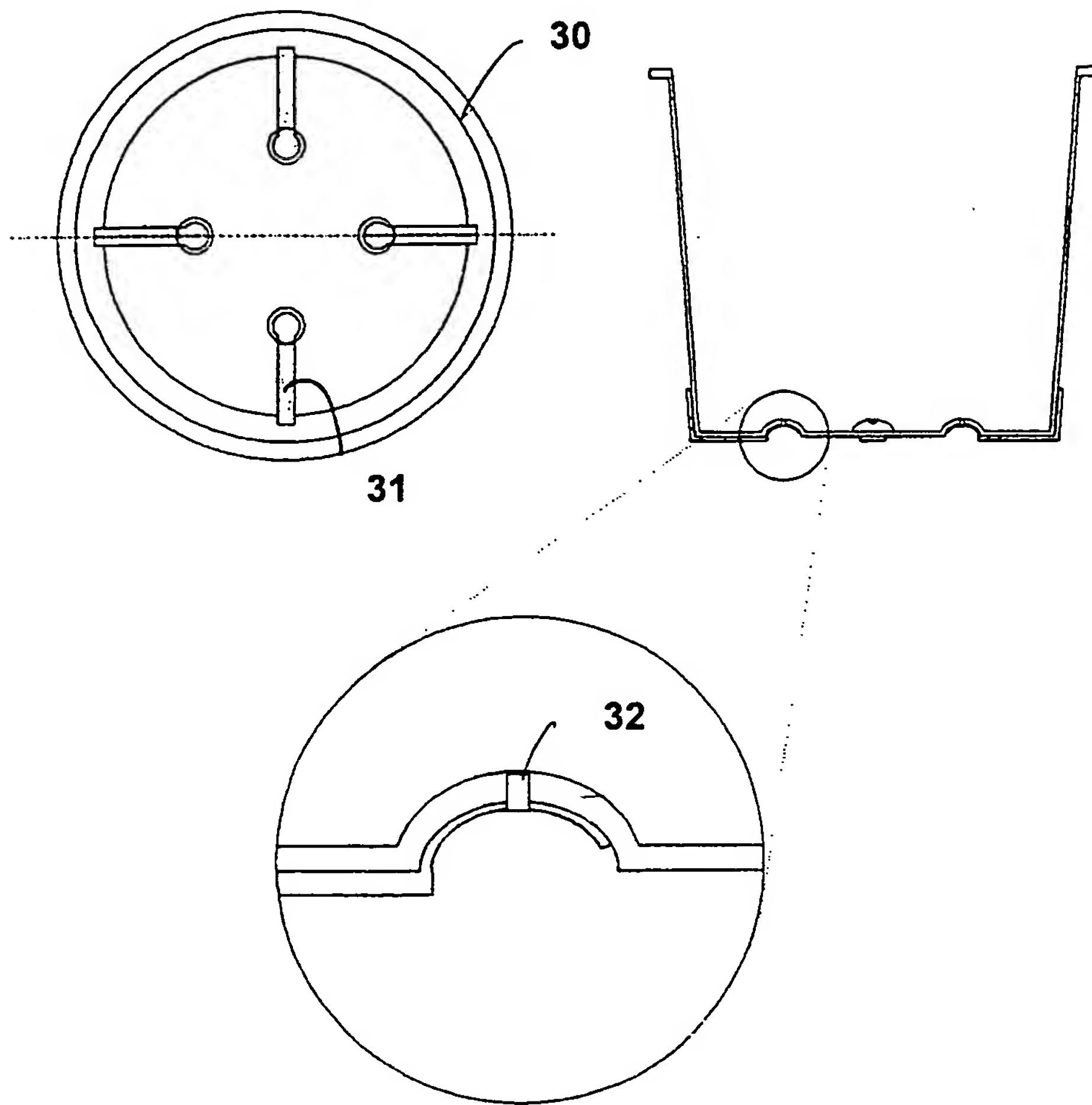


Fig. 4

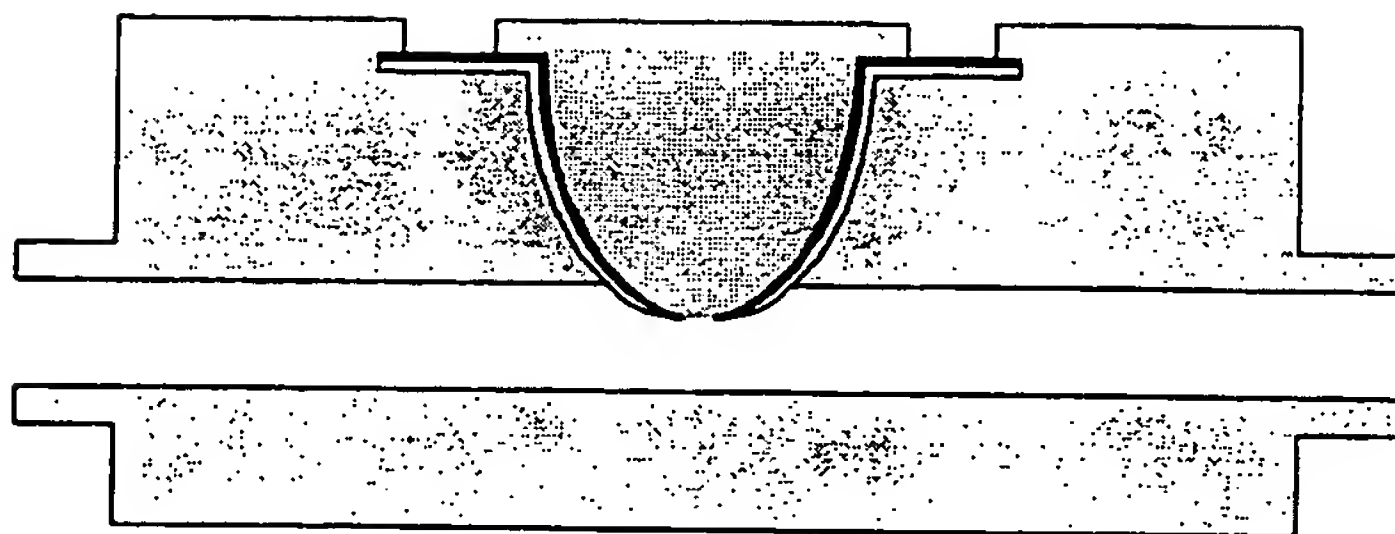


Fig. 5

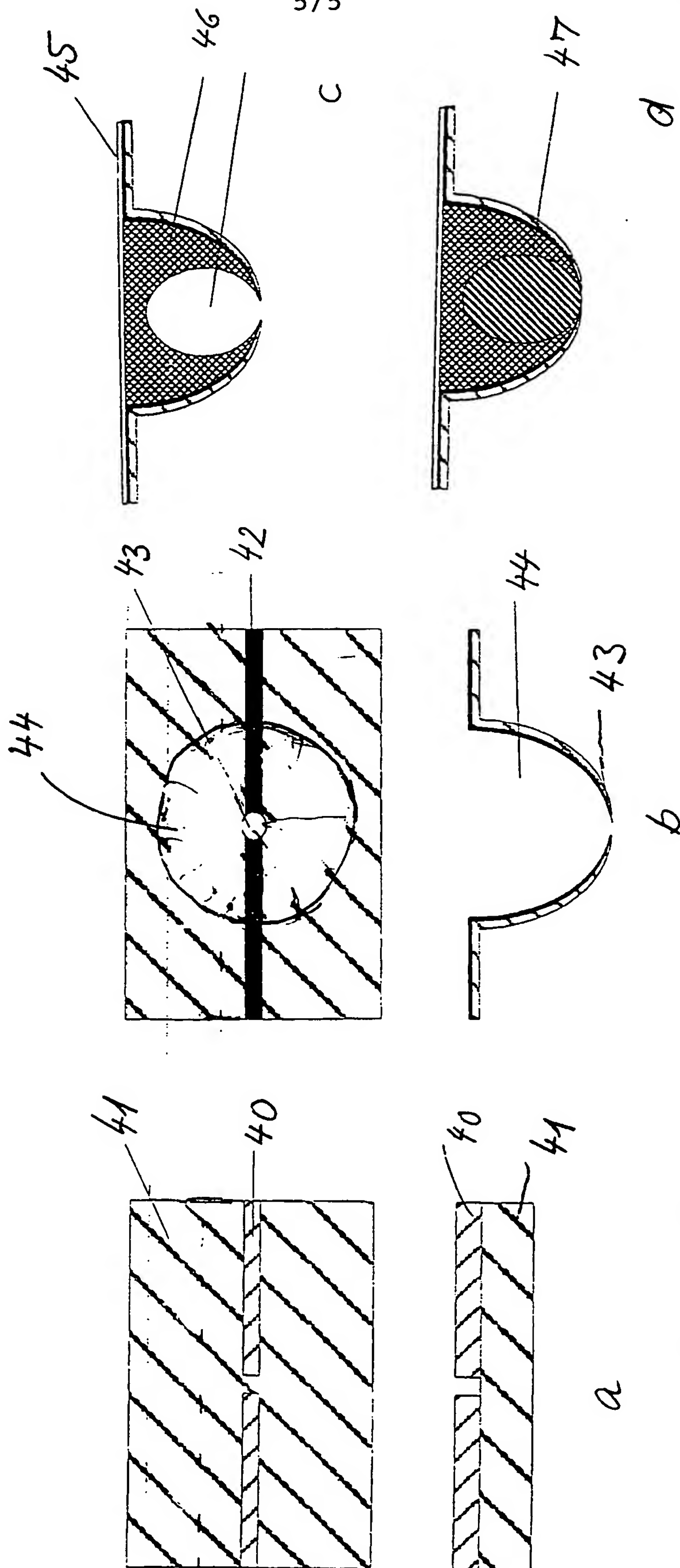


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/403 H05K1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B81C G01N H05K B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 21020 A (KNOLL MEINHARD) 26 November 1992 (1992-11-26) figures 4,7-9 page 14, line 33 -page 15, line 15 page 17, line 26 -page 18, line 34 ---	1,7-14
A	DE 196 06 862 A (HITACHI CABLE ;HITACHI LTD (JP)) 29 August 1996 (1996-08-29) figures 1,2,4-7 page 2, line 61 -page 5, line 48 page 6, line 48 -page 15, line 16 ---	1-6
A	DD 301 930 A (URBAN GERALD ;NAUER GERHARD (AT)) 21 July 1994 (1994-07-21) figures 6-9 page 4, line 41 - line 62 page 5, line 37 - line 53 ---	1,7-11, 13,14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2001

Date of mailing of the international search report

28/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesello, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .ional Application No

PCT/EP 01/05032

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 730 394 A (IBM) 4 September 1996 (1996-09-04) figure 1 column 2, line 3 - line 18 column 2, line 29 -column 4, line 39 ---	1,3-6
A	EP 0 598 914 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 1 June 1994 (1994-06-01) figures 1-10 column 3, line 33 -column 6, line 36 column 9, line 34 -column 10, line 25 column 11, line 19 -column 15, line 9 ---	1,2,4,6, 13,14
A	US 5 066 372 A (WEETALL HOWARD H) 19 November 1991 (1991-11-19) figures 1-4 column 2, line 26 -column 3, line 15 -----	1,7-10, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9221020 A	26-11-1992	DE 4115414 A EP 0538428 A JP 3111283 B JP 6500178 T US 5393401 A	12-11-1992 28-04-1993 20-11-2000 06-01-1994 28-02-1995
DE 19606862 A	29-08-1996	JP 8293646 A	05-11-1996
DD 301930 A	21-07-1994	AT 403528 B AT 78389 A WO 9012314 A AU 5348790 A EP 0418359 A JP 3505785 T	25-03-1998 15-07-1997 18-10-1990 05-11-1990 27-03-1991 12-12-1991
EP 0730394 A	04-09-1996	US 5659153 A CA 2168285 A CN 1137734 A, B JP 8250863 A KR 201033 B SG 35475 A TW 417415 B	19-08-1997 04-09-1996 11-12-1996 27-09-1996 15-06-1999 01-02-1997 01-01-2001
EP 0598914 A	01-06-1994	DE 69329542 D DE 69329542 T KR 260347 B US 5639990 A WO 9326142 A JP 6053621 A	16-11-2000 08-02-2001 01-07-2000 17-06-1997 23-12-1993 25-02-1994
US 5066372 A	19-11-1991	US 4963245 A	16-10-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N27/403 H05K1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B81C G01N H05K B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 21020 A (KNOLL MEINHARD) 26. November 1992 (1992-11-26) Abbildungen 4,7-9 Seite 14, Zeile 33 -Seite 15, Zeile 15 Seite 17, Zeile 26 -Seite 18, Zeile 34 ---	1,7-14
A	DE 196 06 862 A (HITACHI CABLE ;HITACHI LTD (JP)) 29. August 1996 (1996-08-29) Abbildungen 1,2,4-7 Seite 2, Zeile 61 -Seite 5, Zeile 48 Seite 6, Zeile 48 -Seite 15, Zeile 16 ---	1-6
A	DD 301 930 A (URBAN GERALD ;NAUER GERHARD (AT)) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Abbildungen 6-9 Seite 4, Zeile 41 - Zeile 62 Seite 5, Zeile 37 - Zeile 53 ---	1,7-11, 13,14
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesello, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 730 394 A (IBM) 4. September 1996 (1996-09-04) Abbildung 1 Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 18 Spalte 2, Zeile 29 -Spalte 4, Zeile 39 ---	1,3-6
A	EP 0 598 914 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 1. Juni 1994 (1994-06-01) Abbildungen 1-10 Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 6, Zeile 36 Spalte 9, Zeile 34 -Spalte 10, Zeile 25 Spalte 11, Zeile 19 -Spalte 15, Zeile 9 ---	1,2,4,6, 13,14
A	US 5 066 372 A (WEETALL HOWARD H) 19. November 1991 (1991-11-19) Abbildungen 1-4 Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 3, Zeile 15 -----	1,7-10, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9221020 A	26-11-1992	DE 4115414 A	12-11-1992
		EP 0538428 A	28-04-1993
		JP 3111283 B	20-11-2000
		JP 6500178 T	06-01-1994
		US 5393401 A	28-02-1995
DE 19606862 A	29-08-1996	JP 8293646 A	05-11-1996
DD 301930 A	21-07-1994	AT 403528 B	25-03-1998
		AT 78389 A	15-07-1997
		WO 9012314 A	18-10-1990
		AU 5348790 A	05-11-1990
		EP 0418359 A	27-03-1991
		JP 3505785 T	12-12-1991
EP 0730394 A	04-09-1996	US 5659153 A	19-08-1997
		CA 2168285 A	04-09-1996
		CN 1137734 A, B	11-12-1996
		JP 8250863 A	27-09-1996
		KR 201033 B	15-06-1999
		SG 35475 A	01-02-1997
		TW 417415 B	01-01-2001
EP 0598914 A	01-06-1994	DE 69329542 D	16-11-2000
		DE 69329542 T	08-02-2001
		KR 260347 B	01-07-2000
		US 5639990 A	17-06-1997
		WO 9326142 A	23-12-1993
		JP 6053621 A	25-02-1994
US 5066372 A	19-11-1991	US 4963245 A	16-10-1990